

## CONTACT LENS

Patent Number: JP5080276  
Publication date: 1993-04-02  
Inventor(s): USHIYAMA YOICHI; others: 02  
Applicant(s): SEIKO EPSON CORP  
Requested Patent:  JP5080276  
Application Number: JP19910243624 19910924  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02C7/04  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To obtain the contact lens which has an excellent wearing feel, allows the easy removal of stains and is hardly stained by bacteria by subjecting monomers having the properties changing with temp. to a graft polymn. on the surface.

CONSTITUTION: The surface of the base material of the contact lens is treated by low-temp. plasma, etc., and the monomer having the groups exhibiting a hydrophilic property at room temp. and a hydrophobic property at a bodily temp., for example, N-isopropyl acrylamide and N-isopropyl methacrylamide, are subjected to the graft polymn. to the surface of the lens. Only the properties of the surfaces are improved in this way without impairing the intrinsic characteristics of the base material at all, by which the wearing feel is improved and the sticking stains are easily removed. The generation of mildew, etc., is substantially obviated. Namely, this contact lens is warmed up by the bodily temp. and is relatively hydrophobic at the time of wearing but the temp. falls to the transition point or below during the preservation and the hydrophilic property appears on the surface so that the lens remains hydrophilic. The stuck stains are, therefore, easily removed by the physical and chemical effects thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 9584-039-999  
SERIAL NUMBER: 10/629,524  
REFERENCE: B07

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-80276

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 C 7/04

識別記号

序内整理番号

8807-2K

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-243624	(71)出願人 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月24日	(72)発明者 牛山 洋一 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー エプソン株式会社内
		(72)発明者 児島 忠雄 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー エプソン株式会社内
		(72)発明者 最上 隆夫 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー エプソン株式会社内
		(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 コンタクトレンズ

(57)【要約】

本発明は、コンタクトレンズの基材の表面を低温プラスチック処理し、室温で親水性かつ体温で比較的疎水性を示す基を持つモノマーであるN-イソプロピルアクリルアミド及びN-イソプロピルメタクリルアミドをグラフト重合することにより基材の持つ性質を維持しつつ、汚れが落とし易く、かびや細菌による汚染の起こりにくい、装用感のよいコンタクトレンズに関する。すなはち、該コンタクトレンズは装用時には体温により暖められ比較的疎水性であるが保存時には転移温度以下となり表面に親水基が現れ親水性となるため、その物理的、化学的な作用によって付着した疎水性物質が容易に外れるというものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】コンタクトレンズの表面に温度依存的にその性質の変化するモノマーをグラフト重合することを特徴とするコンタクトレンズ。

【請求項2】グラフト重合させるモノマーがN-イソブロピルアクリルアミドであることを特徴とする請求項1記載のコンタクトレンズ。

【請求項3】グラフト重合させるモノマーがN-イソブロピルアクリルアミド及びN-イソプロピルメタクリルアミドであることを特徴とする請求項1記載のコンタクトレンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、装用感に優れ、汚れ等が除去し易く、かび等の発生の無いコンタクトレンズに関するものである。

## 【0002】

【発明の概要】本発明は、コンタクトレンズにおいて、その表面を低温プラズマ等により処理し、室温で親水性、体温で疎水性を示す基を持つモノマーをレンズ表面にグラフト重合させることにより、装用感が良く、汚れが沈着しても簡単に除去でき、かび等の発生を起りにくくしたものである。すなはち、該コンタクトレンズは装用時には体温により暖められ比較的疎水性であるが、保存時には転移温度以下となり表面に親水基が現れ親水性となるため、その物理的、化学的な作用によって付着した汚れが容易に外れるというものである。

## 【0003】

【従来の技術】現在一般的に使用されているコンタクトレンズはハードコンタクトレンズとソフトコンタクトレンズに大別される。ハードコンタクトレンズとしては従来より種々のものが広く使用されているが、最近では、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を主成分とするものに変わってメチルメタクリレート(MMA)のようなアルキル(メタ)アクリレートと側鎖にシロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分として共重合させた酸素透過性のよいコンタクトレンズが主流に成りつつある。しかし、酸素透過性レンズは装用感が悪い、汚れが付着し易い等の欠点があり、最近、装用感を高め、たん白質及び脂質が沈着しにくくするためにコンタクトレンズの表面にアクリルアミド等の親水性ポリマーをグラフト重合させたものが開発されつつあるが、親水性物質は付着し易く、疎水性物質による汚染のされにくさも十分でなく、一度付着した汚れは落としにくい等の欠点がある。一方、前記ソフトコンタクトレンズは親水性付与という当初の目的は達成され、装用感は改良されたものの、含水により形状を保ちにくく、視力矯正効果が低く、耐久性も劣る。また、細菌、カビ等に汚染され易く、角膜や結膜に対して重篤な合併症を引き起こし易い上に、殺菌等の煩雑な操作を必要とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】特公昭52-33502号公報、特公昭56-39450号公報、特公昭56-40324号公報、特公昭58-4237号公報、特開昭58-7418号公報等に開示されているアルキル(メタ)アクリレートと側鎖にシロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分として共重合させたコンタクトレンズは酸素透過性という点で改良されてはいるが装用感という点で不十分である。酸素透過性レンズ表面の親水性を高め、装用感を改良する目的で表面のプラズマ処理や酸などの化学処理が提案されているが、親水性の持続性(寿命)という点でまだ不十分である。また、装用感を高め、たん白質及び脂質が沈着しにくくするためのコンタクトレンズの表面へのアクリルアミド等の親水性ポリマーのグラフト重合も提案されているがたん白質及び脂質の沈着予防効果は十分でない。すなはち本発明の目的とするところは装用感に優れ、汚れの除去が容易でありかつ細菌による汚染の起りにくくコンタクトレンズを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のコンタクトレンズはその表面を低温プラズマ等により処理し、低温で親水性、高温で比較的疎水性を示す基を持つモノマーを表面にグラフト重合させたことを特徴とする。

【0006】(1) 温度によってその表面の性質を変える高分子としては、ポリ酢酸ビニル部分けん化物(化学と工業、27巻、84頁、1974年発行)、ポリビニルメチルエーテル(J. of Colloid and Interface Sci., 35巻、77頁、1971年発行)、メチルセルロース(J. of Appl. Polym. Sci., 1巻、56頁、1959年発行)、ポリビニルメチルオキサゾリディノン(Fed. Proc. Suppl., 15巻, S-24頁、1964年発行)及びポリアクリルアミド誘導体(繊維高分子材料研究所研究報告、第144号、7頁、1984年発行)等が知られている。ポリアクリルアミド誘導体の中でポリ(N-イソプロピルアクリラミド)は熱応答感度が高い。この物質は32℃より低温では水和水により表面積が増加し、親水性も高くなる。一方、32℃より高温では水との水素結合が切れ、表面積が減少し、疎水性となることが知られている(現代化学、243巻、6号、7頁、1991年発行)。更に、N-イソプロピルアクリルアミドとN-イソプロピルメタクリルアミドとを共重合させることによりその共重合体の表面の性質の転移温度をかえることも可能である。例えば特公昭60-31847号公報にはN-イソプロピルアクリラミド及びN-イソプロピルメタクリラミドを様々な比率で共重合させ、その転移温度が約23℃から40℃まで変化することが報告されている。この方法を応用すれば転移温度を微妙に変化させることもできる。

【0007】(2) コンタクトレンズの表面へのラジカ

ル生成とモノマーのグラフト重合によりコンタクトレンズ素材の本来的特性を全く損なうことなく表面層のみの性質を変えることができる。コンタクトレンズの表面を紫外線照射、コロナ放電または低温プラズマ放電等を施し、発生するラジカルにモノマーをグラフト重合するものである。方法としては、コンタクトレンズを  $10^{-3}$  ~  $10$  torr の減圧下のグロー放電でレンズをプラズマ処理後、モノマーを蒸気または液体として装置内へ導入し、直接ラジカルと反応させる方法、あるいは低温プラズマ処理後、被処理基材を装置から取り出しモノマーと反応させる方法がある。グラフト重合膜の厚みは、表面の改質の目的や膜への汚れの付着を考慮すると  $1.0$  ~  $1.000$  オングストロームが適当である。

## 【0008】

【作用】本発明のコンタクトレンズは基材の表面を低温プラズマ処理し、室温で親水性、体温で疎水性を示す基を有するモノマーをレンズ表面にグラフト重合させることにより、基材の本来の特性を全く損なうことなく表面の性質のみを改め、装用感を向上させ付着した汚れを容易に除去することができると考えられる。すなはち、該コンタクトレンズは装用時には体温により暖められ比較的疎水性であるが保存時には転移温度以下となり表面に親水基が現れ親水性となるため、その物理的、化学的な作用によって付着した疎水性物質が容易に外れるというものである。

## 【0009】

【実施例】以下実施例により、更に詳しく説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

## 【0010】(実施例1)

(1) 重合・切削・研磨： 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート 50 重量部、メチルジ(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート 4.9 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 0.7 重量部、t-ブチルバーオキシネオデカネート 0.3 重量部を室温でよく混合した。この混合液をガラス製試験管に注入し、内部を空素で置換した後密封した。この試験管をプログラムコントローラーで温度制御する温水槽に浸漬し、28°Cで6時間、30°Cで1時間、32°Cで3時間、40°Cで2時間、50°Cで2時間、60°Cで1.5時間、80°Cで2時間、更に大気炉中 105°Cで2時間加熱し、重合を行った。得られた共重合体の丸棒を切断し、切削、研磨後コンタクトレンズを得た。

(2) プラズマ処理： 次にこのコンタクトレンズを、プラズマ重合装置内で、真空中  $0.1$  torr の空気雰囲気中、放電周波数  $13.56\text{MHz}$ 、放電電力  $200\text{W}$  で 30 秒間低温プラズマ処理した。

(3) グラフト重合： N-イソプロビルアクリルアミド 1.2 重量部、N-イソプロビルメタクリルアミド 2 重量部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 2 重量部、純水 7.4 重量部を室温で良く混合した。この溶液  $2.7\text{ml}$  を試験管に取り、前記コンタクトレンズを浸漬し、硫酸第一鉄アンモニウムの水溶液  $0.3\text{ml}$  を添加し、素早く脱気後密封し、35°Cで45分間のグラフト重合処理を行った。

溶液  $2.7\text{ml}$  を試験管に取り、前記コンタクトレンズを浸漬し、硫酸第一鉄アンモニウムの水溶液  $0.3\text{ml}$  を添加し、素早く脱気後密封し、35°Cで45分間のグラフト重合処理を行った。

(4) レンズの評価： 上記方法で作製したコンタクトレンズを以下の実験に供した。

【0011】1) 酸素透過性、接触角及び耐汚染性の測定： レンズの接触角、転移温度及び耐汚染性を下記の方法により測定し、表に示した。

10 イ、接触角：  $25^\circ\text{C}$  及び  $40^\circ\text{C}$  の生理食塩水中で液滴法により求めた。

ロ、転移温度の測定： 上記方法で各温度におけるレンズ表面の接触角を測定し、表面状態の転移温度を求めた。

ハ、耐汚染性： コンタクトレンズを  $0.01\%$  ヒト IgG を含む生理食塩水に各温度、時間（条件 1、条件 2 及び条件 3）浸漬し、その前後に於ける紫外域での吸光度の変化量を生理食塩水中で測定し、付着物の定量を行った。

20 なお、条件 1 は  $25^\circ\text{C}$ 、24 時間を示し、条件 2 は  $40^\circ\text{C}$ 、24 時間を示し、条件 3 は  $40^\circ\text{C}$ 、24 時間ヒト IgG 水溶液に浸漬後、 $25^\circ\text{C}$  の生理食塩水で 1 時間洗浄を示す。

## 【0012】(実施例2)

(1) 重合・切削・研磨： 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート 3.0 重量部、メチルジ(トリメチルシロキシ)シリルプロビルメタクリレート 6.9 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 0.8 重量部、t-ブチルバーオキシネオデカネート 0.2 重量部

30 を室温でよく混合した。この混合液をガラス製試験管に注入し、内部を空素で置換した後密封した。この試験管をプログラムコントローラーで温度制御する温水槽に浸漬し、 $28^\circ\text{C}$ で6時間、 $30^\circ\text{C}$ で4時間、 $32^\circ\text{C}$ で3時間、 $40^\circ\text{C}$ で2時間、 $50^\circ\text{C}$ で2時間、 $60^\circ\text{C}$ で1.5時間、 $80^\circ\text{C}$ で2時間、更に大気炉中  $105^\circ\text{C}$ で2時間加熱し、重合を行った。得られた共重合体の丸棒を切断し、切削、研磨後コンタクトレンズを得た。

(2) プラズマ処理： 次にこのコンタクトレンズを、プラズマ重合装置内で、真空中  $0.5$  torr の酸素雰囲気中、放電周波数  $13.56\text{MHz}$ 、放電電力  $30\text{W}$  で 30 秒間低温プラズマ処理した。

(3) グラフト重合： N-イソプロビルアクリルアミド 1.2 重量部、N-イソプロビルメタクリルアミド 2 重量部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 2 重量部、純水 7.4 重量部を室温で良く混合した。この溶液  $2.7\text{ml}$  を試験管に取り、前記コンタクトレンズを浸漬し、硫酸第一鉄アンモニウムの水溶液  $0.3\text{ml}$  を添加し、素早く脱気後密封し、35°Cで45分間のグラフト重合処理を行った。

50 (4) レンズの評価： レンズの評価は実施例 1 と同様

な方法を用いた。

【0013】(実施例3)

(1) 実施例2の(1)で重合・切削・研磨して得られたコンタクトレンズを、プラズマ重合装置内で、真空中  $0.1 \text{ torr}$  の酸素雰囲気中、放電周波数  $13.56 \text{ MHz}$ 、放電電力  $30 \text{ W}$  で  $30$  秒間低温プラズマ処理した。

(3) グラフト重合： N-イソプロピルアクリルアミド  $10$  重量部、N-イソプロピルメタクリルアミド  $4$  重量部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド  $2$  重量部、純水  $7.4$  重量部を室温で良く混合した。この溶液  $2.7 \text{ ml}$  を試験管に取り、前記コンタクトレンズを浸漬し、硫酸第一鉄アンモニウムの水溶液  $0.3 \text{ ml}$  を添加し、素早く脱気後密封し、 $35^\circ\text{C}$  で  $45$  分間のグラフト重合処理を行った。

(4) レンズの評価： レンズの評価は実施例1と同様な方法を用いた。

【0014】(実施例4)

(1) 重合・切削・研磨： 2, 3-ジヒドロキシプロ\*

\* ピルメタクリレート  $7.0$  重量部、メチルメタクリレート  $2.7$  重量部、エチレングリコールジメタクリレート  $1$  重量部をよく混合し、この混合物をガラス製封管に入れ、内部を窒素置換、脱気を繰り返し、真空下溶封した。この封管を、温水中  $30^\circ\text{C}$  で  $10$  時間、 $40^\circ\text{C}$  で  $5$  時間、 $50^\circ\text{C}$  で  $5$  時間、 $60^\circ\text{C}$  で  $3$  時間、 $70^\circ\text{C}$  で  $3$  時間加熱し、更に大気炉中  $100^\circ\text{C}$  で  $2$  時間加熱して重合を行ない、丸棒を得た。得られた棒を切削加工し、コンタクトレンズを得た。

10 (2) コロナ放電： 次にこのコンタクトレンズをコロナ放電装置内で空気中、放電電力  $1500 \text{ W}$  で凹面、凸面各  $60$  秒間低温コロナ放電処理した。

(3) グラフト重合： グラフト重合は実施例1と同一の条件で行った。

(4) レンズの評価： レンズの評価も実施例1と同様な方法を用いた。但し、接触角は気泡法を用いて測定した。

【0015】

【表1】

実施例 番号	転移温度 (°C)	接触角 (deg)		ヒト I g G ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		
		25°C	40°C	条件 1	条件 2	条件 3
1	31.7	44	80	nd	20.1	nd
2	34.5	52	85	0.3	18.3	nd
3	36.1	59	84	5.3	25.3	nd
4	28.2	42	64	nd	12.7	nd
対照1	-	89	89	52.6	49.9	49.3
対照2	-	93	92	58.6	53.2	54.9
対照3	-	96	97	38.4	33.7	35.8
対照4	-	42	40	0.5	nd	nd

【0016】なお、表中における略称は以下の通りである。条件1はコンタクトレンズを  $25^\circ\text{C}$ 、 $24$  時間ヒト  $I \text{ g } G$  水溶液に浸漬後のレンズ表面の汚れを示す。条件2はコンタクトレンズを  $40^\circ\text{C}$ 、 $24$  時間ヒト  $I \text{ g } G$  水溶液に浸漬後のレンズ表面の汚れを示す。条件3はコンタクトレンズを  $40^\circ\text{C}$ 、 $24$  時間ヒト  $I \text{ g } G$  水溶液に浸漬後、 $25^\circ\text{C}$  の生理食塩水で  $1$  時間洗浄後のレンズ表面の汚れを示す。対照1、2、3、4はそれぞれ該当する番号の実施例に於ける表面未処理のコンタクトレンズ

(3例の平均) を示す。ndは検出されなかったことを示す。

【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明はコンタクトレンズの表面に室温で親水性かつ体温で比較的疎水性を示す物質をグラフト重合することにより基材の持つ性質を維持しつつ、汚れが落とし易く、かびや細菌による汚染の起りにくく、装用感のよいコンタクトレンズが得られるという効果を有する。